

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-143667

(43)Date of publication of application : 03.06.1997

---

(51)Int.Cl. C23C 4/08  
F02K 9/97

---

(21)Application number : 07-302881 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 21.11.1995 (72)Inventor : FUKUSHIMA AKIRA  
SENDA MAKOTO  
FUJIWARA TSUTOMU

---

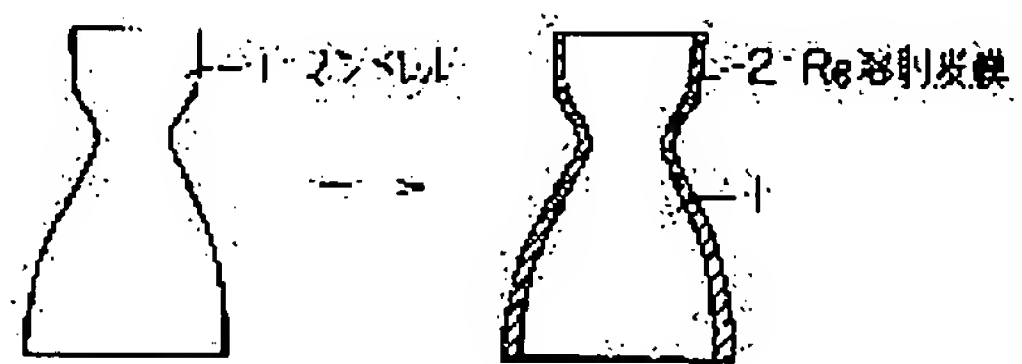
(54) PRODUCTION OF HIGH TEMPERATURE MEMBER MADE OF RHENIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a high temp. member made of Re, capable of manufacturing a high quality, high temp. Re member suitable for various combustors, high temp. nozzles, etc.,

in a relatively short time at a low cost and also capable of facilitating the manufacture of large-size structures.

SOLUTION: First, an Re or Re alloy film 2 is formed on the surface of a mandrel 1, having a shape fitted to the internal surface of the high temp. member to be produced, or on the surface of a thermal stress buffer layer formed on the mandrel, by thermal spraying. Then, the mandrel 1 or the mandrel 1 and the thermal stress buffer layer are removed, and the resultant member made of Re or Re alloy is subjected to heat treatment for improving strength characteristic.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-143667

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 4/08

C 2 3 C 4/08

F 0 2 K 9/97

F 0 2 K 9/97

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-302881

(22) 出願日 平成7年(1995)11月21日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 福島 明

愛知県名古屋市港区大江町10番地 三菱重工業株式会社名古屋航空宇宙システム製作所内

(72) 発明者 千田 誠

愛知県名古屋市港区大江町10番地 三菱重工業株式会社名古屋航空宇宙システム製作所内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

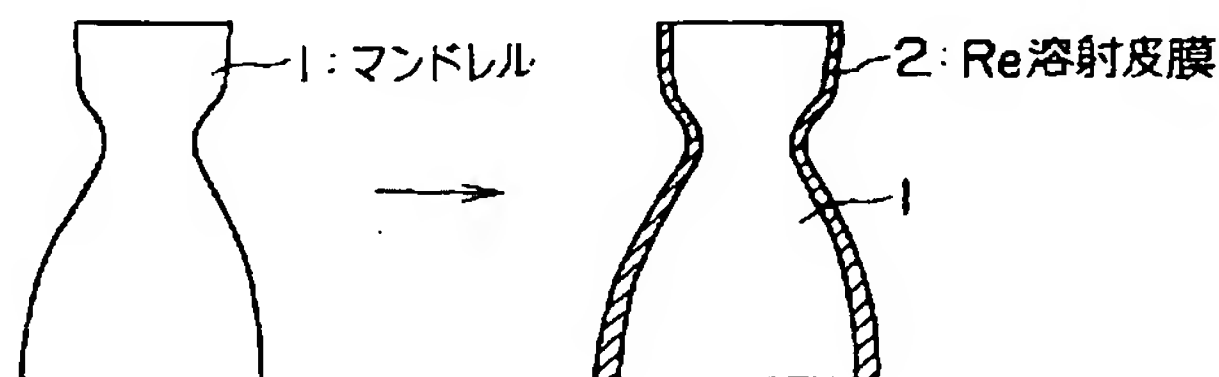
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 R e 製高温部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 比較的短時間、低コストで各種燃焼器や高温用ノズルなどに好適な高品質の R e 製高温部材を製造することができ、大型構造物の製造も容易な R e 製高温部材の製造方法を提供すること。

【解決手段】 製造する高温部材の内表面に合わせた形状のマンドレルの表面又はその上に形成させた熱応力緩衝層の表面に溶射法により R e 又は R e 合金の皮膜を形成させたのちマンドレル又はマンドレルと熱応力緩衝層を除去し、得られる R e 又は R e 合金からなる部材に強度特性を向上させるための熱処理を施すことを特徴とする R e 製高温部材の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 製造する高温部材の内表面に合わせた形状のマンドレルの表面に溶射法によりRe又はRe合金の皮膜を形成させたのちマンドレルを除去し、得られるRe又はRe合金からなる部材に強度特性を向上させるための熱処理を施すことを特徴とするRe製高温部材の製造方法。

【請求項2】 製造する高温部材の内表面に合わせた形状の、表面に熱応力緩衝層を形成させたマンドレルの表面に溶射法によりRe又はRe合金の皮膜を形成させたのち熱応力緩衝層を含むマンドレルを除去し、得られるRe又はRe合金からなる部材に強度特性を向上させるための熱処理を施すことを特徴とするRe製高温部材の製造方法。

【請求項3】 前記Re製高温部材が燃焼器であることを特徴とする請求項1又は2に記載のRe製高温部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は各種燃焼器や高温用ノズルなどに好適なRe製高温部材の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ロケットエンジンの燃焼器などの各種燃焼器や高温用ノズルなどに使用される高温部材には、高い耐熱衝撃性（高温強度、高温延性）が要求され、これらの材料としては耐熱衝撃性に優れたReが使用されている。従来、これらのRe製高温部材はCVD法（化学気相成長法）により製造するのが一般的である。CVD法によりRe製の燃焼器を製造するプロセスの概要を模式的に示す説明図である図3により説明する。まず、燃焼器の内側の形状に合わせた形状のMo合金製のマンドレル1を準備する。次いでマンドレル1の表面にCVD法によりCVD法Re皮膜4を形成させる。その後、マンドレル1を薬品により溶解させて除去することによりRe製の燃焼器を得ている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記の方法によれば、耐熱衝撃性に優れたRe製高温部材を得ることができるが、次のような問題点がある。すなわち

（1）CVD法における蒸着速度は1時間当たり数10～数100μm程度であり、数mmの肉厚の高温部材を形成するには数日～数10日を必要とし、高コストの原因となる。

（2）一般にCVD反応室は小型であり、大型構造物（例えば直径70mm、長さ130mm程度の寸法の燃焼室など）を入れることができず、大型構造物の製造は困難である。

【0004】本発明は前記従来技術における問題点を解決し、比較的短時間、低コストで高品質のRe製高温部

材を製造することができ、大型構造物の製造も容易なRe製高温部材の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は（1）製造する高温部材の内表面に合わせた形状のマンドレルの表面に溶射法によりRe又はRe合金の皮膜を形成させたのちマンドレルを除去し、得られるRe又はRe合金からなる部材に強度特性を向上させるための熱処理を施すことを特徴とするRe製高温部材の製造方法及び（2）製造する高温部材の内表面に合わせた形状の、表面に熱応力緩衝層を形成させたマンドレルの表面に溶射法によりRe又はRe合金の皮膜を形成させたのち熱応力緩衝層を含むマンドレルを除去し、得られるRe又はRe合金からなる部材に強度特性を向上させるための熱処理を施すことを特徴とするRe製高温部材の製造方法である。

【0006】本発明のRe製高温部材の製造方法は、特にロケットエンジンの燃焼器などの各種燃焼器の製造方法として好適なものである。

【0007】本発明の方法におけるRe皮膜の材質としては、純Re金属以外にも、Moを最大60重量%添加したRe-Mo合金やWを最大60重量%添加したRe-W合金などのRe合金を使用することができる。

【0008】また、マンドレルの材質としては低熱膨張率で、かつ塩酸等の薬品で溶出させることができる金属であることが必要であり、例えばFe-30～40wt%Ni、Fe-30～40wt%Ni-5～10wt%Co、純Moなどが使用できる。

【0009】本発明の方法においては、溶射法によりRe皮膜を形成させるので皮膜形成速度が1時間当たり1～5mmとなり、数mmの肉厚の部材の形成が1時間程度で可能となる。また、直径200mm、長さ300mm程度の大型構造物の製造も可能である。

【0010】溶射法としては高融点のReを溶かす必要があることからプラズマ溶射法が好ましく、また、材料中への不純物の混入は材料特性（延性）を大きく悪化させることから、不活性雰囲気中での溶射が好ましい。そのため、本発明の方法における溶射法としては低圧プラズマ溶射法（LPPS）が最適である。

【0011】なお、溶射皮膜は一般に欠陥を内在することが多く、必ずしも十分な強度特性を示さない。また、層状組織となっているため層間剥離が起こりやすい。このことは、従来Re製高温部材の製造に溶射法が実用化されていなかった一因でもある。本発明においては、溶射による皮膜の形成後、適切な熱処理を施すことにより、皮膜内で再結晶を生じさせ、組織を均一化させるとともにその強度特性（引張強さ、伸び等）を向上させる点に特徴がある。

【0012】熱処理の最適条件は皮膜の材質、厚み等により異なるが、一般的には1300～1800℃の温度



で0.5～6時間程度保持すればよい。また、マンドレルを除去する前に熱処理を行うとマンドレルの材料と溶射材料の間で反応が生じたり、両者の熱膨張差により割れが生じるといった不具合を起こすおそれがあるので、熱処理はマンドレルの除去後に行うのが好ましい。

【0013】なお、肉厚（例えば1.5mm以上）の高温部材を製造する場合には、低温プラズマ溶射中に熱応力により皮膜に割れが生じることがある。これを防止するために低熱膨張率の金属からなるマンドレルとRe溶射皮膜との間に熱応力緩和層を設けるのが有効である。

【0014】熱応力緩和層を形成させる材料としては柔らかい金属であることが必要であり、例えばCu、Niなどが使用できる。この熱応力緩和層の厚みは0.5～3mm程度でよい。

【0015】

【発明の実施の形態】次に本発明の方法について、その実施態様を示す図面を参照して説明する。図1は前記

(1)の発明の方法によりRe製の燃焼器を製造するプロセスを模式的に示す説明図である。この実施態様においては、先ず燃焼器の内表面の形状に合わせた形状の低熱膨張合金製のマンドレル1を準備する。このマンドレル1の表面をブラスト処理したのち、低温プラズマ溶射により表面にRe溶射皮膜2を形成させる。次に塩酸等の薬品によりマンドレル1を溶出させ、Re溶射皮膜2のみからなる構造体を得る。得られた構造体を真空炉若しくは水素炉中で、例えば1400℃で2時間程度の熱処理を施して、内部欠陥を消滅させるとともに再結晶により微細結晶を析出させ、材質を高強度化、高延性化する。

【0016】この方法は肉薄（例えば1mm程度の肉厚）のRe製燃焼器の製造に適しており、使用時の内部圧力が比較的低下した場合などに、極力軽量化したRe製燃焼器を低コストで供給することができる。

【0017】図2は前記(2)の発明の方法によりRe製の燃焼器を製造するプロセスを模式的に示す説明図である。この実施態様においては、先ず低熱膨張合金製の\*

表1 特性測定結果

項 目	熱処理前	熱処理後
引張強さ (MPa)	300	600
伸び (%)	0.2	3.0

【0021】

【発明の効果】本発明の方法によれば次のような効果がある。

(1)皮膜形成速度が速いので、低コストでの製造が可能となり、大型構造物の製造も容易である。

(2)溶射後の熱処理により組織制御が可能であり、高強度、高延性の特性を有する高品質の構造物を得ること

\*マンドレル1を準備する。このマンドレル1の表面をブラスト処理したのち、低温プラズマ溶射により表面に熱応力緩和層としてのCu皮膜3を形成させる。次に必要に応じて、機械加工によりこのCu皮膜3の表面を燃焼器の形状に合わせて切削仕上げしたのち、低温プラズマ溶射により表面にRe溶射皮膜2を形成させる。次に塩酸等の薬品によりマンドレル1とCu皮膜3を溶出させ、Re溶射皮膜2のみからなる構造体を得る。得られた構造体を前記図1の態様の場合と同じく真空炉若しくは水素炉中で、例えば1400℃で2時間程度の熱処理を施して、内部欠陥を消滅させるとともに再結晶により微細結晶を析出させ、材質を高強度化、高延性化する。

【0018】この態様の方法では、マンドレルとRe溶射皮膜との間に応力緩和層を設けているので、厚肉構造としても割れを生じることはないので、5mm程度までの厚肉とすることができ、高い内部圧力での使用が可能な高効率の燃焼器を低コストで供給することができる。

【0019】

【実施例】次に実施例により本発明の方法をさらに具体的に説明するが、本発明はの実施例に限定されるものではない。本発明の方法により図1、2に示す形状（製品としての大きさは高さ130mm、入口部直径42mm、スロート部直径26mm、スカート部直径71mm）の燃焼器を作製した。作製方法は次のとおりである。Fe-36wt%Niのマンドレルに低温プラズマ溶射により厚さ1mmのCuからなる熱応力緩和層を形成させた。次にこの熱応力緩和層の上に低温プラズマ溶射により厚さ2mmの純Re皮膜を形成させたのち、塩酸を用いてマンドレル及びCu層を溶出させて除去してRe製の構造体を得た。この構造体を1400℃で2時間保持して熱処理し、Re製の燃焼器を得た。熱処理前後における製品の強度及び延性を測定した結果は表1のとおりであり、熱処理により特性が改善され、高強度、高延性のRe製燃焼器が得られていることがわかる。//

【0020】

【表1】

ができる。

【図面の簡単な説明】

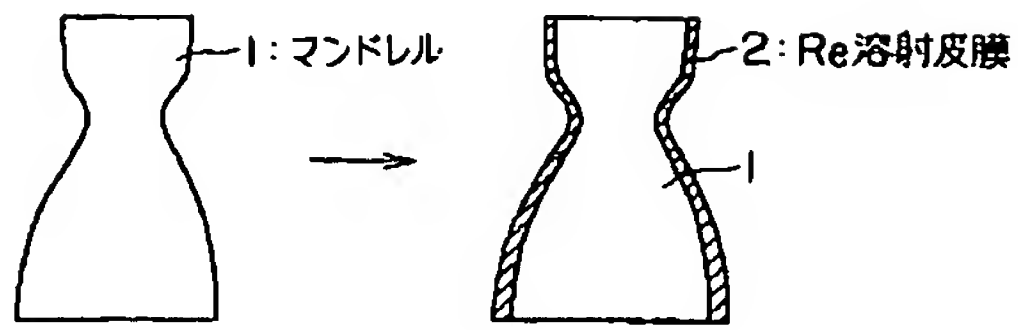
【図1】本発明の1実施態様によるRe製高温部材の製造プロセスを模式的に示す説明図。

【図2】本発明の他の実施態様によるRe製高温部材の製造プロセスを模式的に示す説明図。

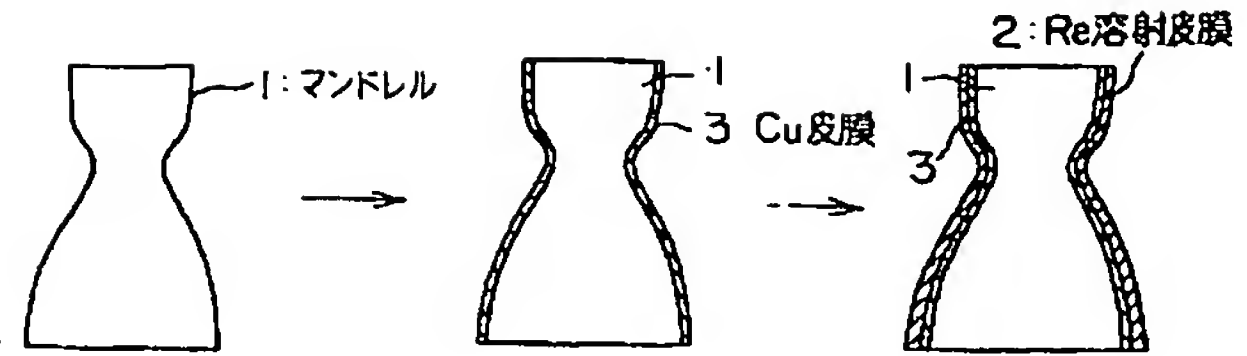
【図3】従来のCVD法によるRe製高温部材の製造プ

ロセスを模式的に示す説明図。

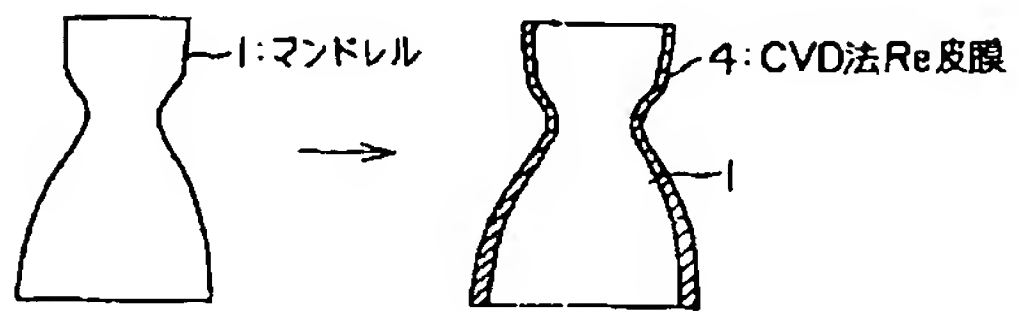
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 藤原 力  
愛知県名古屋市港区大江町10番地 三菱重  
工業株式会社名古屋航空宇宙システム製作  
所内